

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. H11-307259

5 (43) Date of Publication of Application: Hei 11, November 5 (1999. 11. 5)

(51) Int. Cl. ⁶	Identification Mark	FI	
H05B 33/22		H05B 33/22	A
33/14		33/14	A

Request for Examination: Not required

10 Number of Claims: 2

FD

(Total 9 pages)

(21) Application Number: Japanese Patent Laid-Open No. H10-129593

(22) Application Date: Hei 10, April 23 (1998.4.23)

15 (71) Applicant 000003067
 TDK Corporation
 1-13-1, Nihonbashi, chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor Michio Arai
 c/o TDK Corporation
 20 1-13-1, Nihonbashi, chuo-ku, Tokyo

(74) Representative: Patent Attorney Yoichi Ishii

(54) [Title of the Invention] ORGANIC EL ELEMENT

(57) [Abstract]

25 [Object] An organic EL element provided with heat resistance and weatherability is provided, which can realize stable physical properties, and in addition, mass productivity at low cost.

[Means for Resolution] A hole injecting electrode, an electron injecting electrode, one or two or more kinds of organic layers relating to at least a light emitting function
 30 between these electrodes, and a hole injecting layer between the organic layer and the

hole injecting electrode are included. This hole injecting layer contains carbon as its main component, and is doped with one or two or more kinds of elements selected from B, Al, Ga, In, Tl, and As; or/and one or two or more kinds of compounds selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, and molybdenum oxide.

5

[Scope of Claims]

[Claim 1] An organic EL element comprising:

a hole injecting electrode;

an electron injecting electrode;

10 one or two or more kinds of organic layers relating to at least a light emission function between these electrodes; and

an inorganic hole injecting layer between the organic layer and the hole injecting electrode,

15 wherein the inorganic hole injecting layer contains carbon as its main component, and is mixed or doped with one or two or more kinds of elements selected from B, Al, Ga, In, Tl, and As; and/or one or two or more kinds of compounds selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, and molybdenum oxide.

[Claim 2] An organic EL element according to Claim 1, wherein a film thickness of the inorganic hole injecting layer is 1 ~ 50 nm.

20

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of the Invention]

25 The present invention relates to an organic EL (electroluminescence) element, and for details, relates to an element emitting light by applying an electric field to a thin film made of an organic compound.

[0002]

[Related Art]

30 An organic EL element has a structure in which a thin film including a fluorescent organic compound is interposed between an electron injecting electrode and

a hole injecting electrode, and generates an exciter (exciton) by injecting electrons and holes into the thin film to recombine the electrons and the holes. Then, an element as the organic EL element emits light with use of emission of light (fluorescence/phosphorescence) in a case of deactivation of the exciton.

5 [0003]

As a feature of an organic EL element, the organic EL element can perform a plane emission with extremely high luminance of several 100 to several 10000 cd/m² with a voltage of around 10 V, and can emit light of blue to red color by selecting a kind of a fluorescent substance.

10 [0004]

Incidentally, as an organic EL element, an element is known, which has a structure in which a transparent electrode containing tin doped indium oxide (ITO) is used as a hole injecting electrode and a tetraarylenediamine derivative is used as a hole injecting-transporting compound for a hole injecting-transporting layer and the like (Japanese Patent Laid-Open Publication No. S63-295695 and the like).

15 [0005]

However, when, for example, a layer of a tetraarylenediamine derivative such as *N,N,N',N'*-tetrakis(*m*-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine is formed, directly on an ITO transparent electrode, there is a problem such as insufficiency of an emission lifetime due to crystallization of the tetraarylenediamine derivative and separation of the layers.

[0006]

In order to manage the problem, a layer containing 4,4',4''-tris(*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino)triphenylamine (MTDATA) that is also a hole injecting-transporting compound is provided between the ITO transparent electrode and the layer containing tetraarylenediamine to obtain hole injecting efficiency. Besides, improvement of adhesion of the both layers is performed (Japanese Patent Laid-Open Publication No. H4-308688).

[0007]

30 However, for example, a glass-transition temperature of

4,4',4''-tris(-N-(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine is approximately 80°C, and thus, heat resistance is insufficient. The organic EL element is practically used under high electric field intensity, and cannot prevent heat generation. Therefore, a defect of the heat resistance of an organic material such as
 5 4,4',4''-tris(-N-(-3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine is serious, and a problem of an insufficient emission lifetime is caused due to the defect.

[0008]

Further, when these organic materials and physical properties in an interface between the organic materials begin to be deteriorated, a false light emission
 10 phenomenon due to a leakage current is generated, and a non-light emission region, which is referred to as a dark spot, is generated and extended to remarkably damage display quality.

[0009]

Furthermore, the organic material used for a hole injecting layer, an electron
 15 injecting layer, and the like is relatively expensive. Therefore, in a case where the organic material is considered to be applied to a large display and mass-produced goods, cost reduction becomes an important problem.

[0010]

[Problems to be solved by the Invention]

20 It is an object of the present invention to provide an organic EL element provided with heat resistance and weatherability, which can suppress generation of a leakage current and a dark spot, and realize stable physical properties and mass productivity at low cost.

[0011]

25 [Means for solving the Problems]

The above object is achieved by a structure as follows.

(1) An organic EL element includes a hole injecting electrode, an electron
 injecting electrode, one or two or more kinds of organic layers relating to at least a light
 emitting function between these electrodes, and an inorganic hole injecting layer
 30 between the organic layer and the hole injecting electrode, where the inorganic hole

injecting layer contains carbon as its main component, and is mixed or doped with one or two or more kinds of elements selected from B, Al, Ga, In, Tl, and As, and/or one or two or more kinds of compounds selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, and molybdenum oxide.

- 5 (2) The organic EL element of the above (1) includes the inorganic hole injecting layer having a film thickness of 1 ~ 50 nm.

[0012]

[Embodiments of the invention]

- An organic EL element of the present invention includes a hole injecting
10 electrode, an electron injecting electrode, one or two or more kinds of organic layers relating to at least a light emitting function between these electrodes, and an inorganic hole injecting layer between the organic layer and the hole injecting electrode. The hole injecting layer contains carbon as its main component, and is mixed or doped with
15 one or two or more kinds of B, Al, Ga, In, Tl, and As, and/or one or two or more kinds of compounds selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, and molybdenum oxide.

[0013]

- The inorganic hole injecting layer has a function for facilitating injection of holes from the hole injecting electrode, a function for transporting the holes stably, and
20 a function for preventing electrons. This layer increases/shuts the holes injected into a light emitting layer, and optimizes a recombining region to improve light emitting efficiency. It is to be noted that, in addition to the inorganic hole injecting layer, a hole transporting layer (or a hole injecting-transporting layer) may be provided between the light emitting layer and the hole injecting electrode or the light emitting layer may be
25 provided as a hole transporting-light emitting layer.

[0014]

- The hole injecting layer is to be a layer using an inorganic material, whereby the heat resistance is improved, and then, a lifetime of an element and weatherability can be improved. The hole injecting layer uses a cheap and easily-available inorganic
30 material, which is different from a relatively expensive organic substance. Therefore,

manufacturing becomes easy, and manufacturing cost can be reduced. In addition, connection and adhesiveness with the hole injecting electrode such as ITO become preferable by using the inorganic material in the hole injecting layer. Thermal diffusion also becomes preferable, and durability of the element and a lifetime thereof is improved.

[0015]

A thickness of the inorganic hole injecting layer is not particularly limited as long as the holes are injected efficiently. Specifically, the thickness of the inorganic hole injecting layer is different depending on a formation material; however, the thickness of 1 ~ 50 nm is generally preferable. When the inorganic hole injecting layer is provided on the side where light is extracted, it is preferable that emission wavelength bands be generally 400 ~ 700 nm, and especially light transmissivity with respect to each light emission be 50 % or more, preferably 70 % or more, and more preferably 80 % or more. When transmissivity is lowered, light emission itself from the light emitting layer is attenuated and a tendency that luminance required for the light emitting element can not be obtained, is caused.

[0016]

A material forming the inorganic hole injecting layer contains carbon as its main component, and is mixed or doped with one or two or more kinds of elements selected from B, Al, Ga, In, Tl, and As, and/or one or two or more kinds of compounds selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, and molybdenum oxide.

[0017]

It is preferable that content of the element selected from B, Al, Ga, In, Tl, and As, which is described above, be 0.5 ~ 5 at%. It is preferable that each of the nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, or molybdenum oxide of approximately 5 ~ 50 at% in terms of a metal be subjected to mixing or doping.

[0018]

In a case of using sputtering as a method for which theses materials are subjected to mixing or doping, a target doped with theses materials may be used, a chip of these materials may be positioned over the target, or reactive sputtering or binary

sputtering may be employed. Further, these materials may be subjected to doping by an ion implantation method or the like after forming a carbon film.

[0019]

5 A film containing carbon as its main component, which is formed, is generally in a non-single crystal state. Such a film structure and a film composition can be confirmed by XRD (x-ray diffraction), EPMA (electron probe micro-analysis), or the like.

[0020]

10 The above inorganic hole injecting layer can be formed by using sputtering, plasma CVD, or the like. Above all, RF sputtering is preferable.

[0021]

15 In a case of forming the inorganic hole injecting layer by sputtering, as pressure of a sputtering gas in sputtering, a range of 0.1 ~ 1 Pa is preferable. As a sputtering gas, an inert gas such as Ar, Kr, and Xe, which is used in a general sputtering device, can be used. As electric power of the sputtering device, a range of 10 ~ 100 W/cm² is preferable. Further, as a film formation rate, a range of 5 ~ 100 nm/min, particularly 10 ~ 50 nm/min, is preferable.

[0022]

20 It is preferable that a hole injecting layer (or a layer including a hole injecting-transporting substance except for a light emitting layer) made of an organic substance be not used for an organic EL element of the present invention when a hole injecting layer formed using the above insulating inorganic material is used.

[0023]

25 An example of a structure of an organic EL element of the present invention is described. FIG.1 is a schematic cross-sectional view showing an example of a structure of an organic EL element. In the view, the organic EL element of the present invention has a substrate 21, and a hole injecting electrode 22 such as ITO, an inorganic hole injecting layer 23, a light emitting layer 24, an electron injecting layer 25, and an electron injecting electrode 26, which are sequentially formed over the substrate. The
30 organic EL element of the present invention is not limited to the structure of the

illustrated example, and various kinds of modifications and applications are possible.

[0024]

In a case of a color display, for example, an organic EL element may have a structure as follow: a first hole injecting electrode such as ITO, a first hole injecting
5 layer, a first light emitting layer, a first electron injecting layer, and a first electron injecting electrode are sequentially stacked over a substrate; thereon, a second electron injecting layer, a second light emitting layer, a second hole injecting layer, and a second hole injecting electrode are sequentially stacked; and further thereon, a third hole injecting layer, a third light emitting layer, a third electron injecting layer, and a second
10 electron injecting electrode are sequentially stacked.

[0025]

Alternatively, for example, an organic EL element may have a structure as follow: a first electron injecting electrode, a first electron injecting layer, a first light emitting layer, a first hole injecting layer, and a first hole injecting electrode are
15 sequentially staked over a substrate; thereon, a second hole injecting layer, a second light emitting layer, a second electron injecting layer, and a second electron injecting electrode are sequentially stacked; and further thereon, a third electron injecting layer, a third light emitting layer, a third hole injecting layer, and a second hole injecting electrode are sequentially stacked. In this case, the electron injecting electrodes and
20 the like secure light transmitting property. Therefore, each film thickness is preferably set to be 100 nm or less. It is to be noted that one or more layers of the above hole injecting layers may be an inorganic hole injecting layer.

[0026]

If necessary, a hole injecting-transporting layer or a hole transporting layer may
25 be provided between each hole injecting electrode and hole injecting layer. Alternatively, an electron injecting-transporting layer or an electron transporting layer may be provided between each electron injecting electrode and electron injecting layer. Further, in the above laminated body, all of the hole transporting layers and/or the electron transporting layers of the present invention are/is not necessary to be formed as
30 a layer, and one or more layer may be formed. In a case of a structure in which a

plurality of laminated bodies are stacked in such a manner, by forming the hole transporting layers and/or the electron transporting layers of the present invention, heat resistance is improved, and weatherability is also improved because an organic layer is sandwiched between an oxide film or the like.

5 [0027]

These examples have a structure in which three laminated bodies each of which is one light emission unit are stacked and a full-color display by light emission of three primary colors or three primary colors is emitted simultaneously to serve as broad white light source.

10 [0028]

A hole injecting electrode has a generally structure in which light emitted from a substrate side is extracted; therefore, a transparent or semitransparent electrode is preferable. As a transparent electrode, ITO (tin doped indium oxide), IZO (zinc doped indium oxide), ZnO, SnO₂, In₂O₃, or the like can be given, and ITO (tin doped indium oxide), IZO (zinc doped indium oxide) are preferable similarly to the above electron injecting electrode.

15 [0029]

When the hole injecting electrode is an electrode on the side where light is extracted, it is preferable that emission wavelength bands be generally 400 ~ 700 nm, and especially light transmission with respect to each light emission be 80 % or more, particularly 90 % or more. When transmissivity is lowered, light emission itself from the light emitting layer is attenuated and a tendency that luminance required for the light emitting element can not be obtained, is caused.

[0030]

25 A thickness of the hole injecting electrode is preferably in a range of 50 ~ 500 nm, and more preferably in a range of 50 ~ 300 nm so that the hole injecting electrode may have a predetermined thickness or more to sufficiently inject holes. Further, the maximum thereof is not particularly limited; however, an exceeding thickness causes fear of separation and the like. When the thickness is extremely thin, there is a
30 problem in the point of film intensity, hole transporting ability, or a resistance value.

[0031]

This hole injecting electrode layer can be formed by an evaporation method or the like; however, it is formed preferably by sputtering, in particular, by DC sputtering or pulse sputtering more preferably.

5 [0032]

An organic layer can have the following structure. A light emitting layer has a function for transporting holes (holes) and electrons and a function for generating excitations by recombination of the holes and electrons. It is preferable for a light emitting layer to use a compound that is electric neutral relatively.

10 [0033]

An electron injecting-transporting layer has a function for facilitating injection of electrons from an electron injecting electrode, a function for transporting electrons stably, and a function for preventing holes. This layer increases/shuts the electrons injected into the light emitting layer, and optimizes a recombination region to improve light emitting efficiency.

[0034]

A thickness of the light emitting layer and a thickness of the electron injecting-transporting layer are not particularly limited and different depending on a forming method; however, each layer has preferably a thickness of approximately 5 ~ 20 500 nm, in particular, 10 ~ 300 nm in general.

[0035]

A thickness of the electron injecting-transporting layer depends on a design of a recombining and light emitting region; however, a thickness of the electron injecting-transporting layer may be comparable with that of the light emitting layer or as 25 approximately 1/10 ~ 10 times as that of the light emitting layer. When each injecting layer and transporting layer of electrons is separated, it is preferable that the injecting layer be 1 nm or more, and the transporting layer be 1 nm or more. The maximum thickness of each of the injecting layer and the transporting layer in this point is respectively approximately 500 nm and approximately 500 nm. When two 30 injecting-transporting layers are formed, each film thickness is the same as the above.

[0036]

In a light emitting layer of an organic EL element, a fluorescent substance that is a compound having a light emitting function is contained. As such a fluorescent substance, for example, at least one selected from compounds such as quinacridone, rubrene, styryl based pigments, which are compounds disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. S63-264692, can be given. Further, a quinoline derivative such as metal complex pigments in which 8-quinolinol such as tris(8-quinolinolato)aluminum or a derivative thereof is ligands; tetraphenylbutadiene; anthracene; perylene; coronene; a 12-phthaloperinon derivative; or the like can be given. Furthermore, a phenylanthracene derivative of Japanese Patent Application No. H6-110569, a tetraaryl ethene derivative of Japanese Patent Application No. H6-114456, or the like can be used.

[0037]

It is preferable to use the fluorescent substance by combining with a host substance that is capable of emitting light by itself, and the fluorescent substance is preferably used as dopant. In such a case, content of a compound in a light emitting layer is preferably 0.01 ~ 20 wt%, and further preferably 0.1 ~ 15 wt%. When the fluorescent substance is used by being combined with the host substance, emission wavelength characteristics of the host substance can be changed. Then, light emission shifted to a longer wavelength can be performed, and light emitting efficiency and stability of an element is improved.

[0038]

As a host substance, a quinolinolato complex is preferable. Furthermore, an aluminum complex in which 8-quinolinol or a derivative thereof is ligand, is preferable. As such an aluminum complex, one disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. S63-264692, Japanese Patent Laid-Open No. H3-255190, Japanese Patent Laid-Open No. H5-70733, Japanese Patent Laid-Open No. H5-258859, Japanese Patent Laid-Open No. H6-215874, and the like, can be given.

[0039]

Specifically, first, tris(8-quinolinolato)aluminum, bis(8-quinolinolato)magnesium, bis(benzo{f}-8-quinolinolato)zinc,

- bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum oxide, tris(8-quinolinolato)indium,
 tris(5-methyl-8-quinolinolato)aluminum, 8-quinolinolato-lithium,
 tris(5-chloro-8-quinolinolato)gallium, bis(5-chloro-8-quinolinolato)calcium,
 5,7-dichloro-8-quinolinolato-aluminum,
 5 tris(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolinolato)aluminum,
 poly[zinc(II)-bis(8-hydroxy-5-quinolinyl)methane], or the like are given.
 [0040]

- Further, in addition to 8-quinolinol or a derivative thereof, an aluminum complex having other ligands may be employed. As such an aluminum complex,
- 10 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(phenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(ortho-cresolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(meta-cresolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-cresolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(ortho-phenylphenolato)aluminum(III),
 15 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(meta-phenylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3-dimethylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,6-dimethylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,4-dimethylphenolato)aluminum(III),
 20 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,5-dimethyl-phenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,5-di-*tert*-butylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,6-diphenylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,4,6-triphenylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3,6-trimethylphenolato)aluminum(III),
 25 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3,5,6-tetramethylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(1-naphtholato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2-naphtholato)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)(ortho-phenylphenolato)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)(para-phenylphenolato)aluminum(III),
 30 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)(meta-phenylphenolato)aluminum(III),

- bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)(3,5-dimethylphenolato)aluminum(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)(3,5-di-*tert*-butylphenolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato)(para-cresolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato)(para-phenylphenolato)aluminum(III),
 5 bis(2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato)(ortho-cresolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato)(2-naphtholato)aluminum(III), or the
 like are given.

[0041]

- In addition,
- 10 bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(2-methyl-8-quinolinolato)alumi
 num(III),
 bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato
)aluminum(III),
 bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(4-ethyl-2-methyl-8-quin
 15 olinolato)aluminum(III),
 bis(2-methyl-4-methoxyquinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(2-methyl-4-methoxyqui
 nolinolato)aluminum(III),
 bis(5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(5-cyano-2-methyl-8-qui
 nolinolato)aluminum(III),
 20 bis(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(2-methyl-5-tri
 fluoromethyl-8-quinolinolato)aluminum(III), or the like may be employed.

[0042]

- As for other host substances, a phenylanthracene derivative described in
 Japanese Patent Application No. H6-110569, a tetraaryl ethene derivative described in
 25 Japanese Patent Application No. H6-114456, or the like are preferable.

[0043]

A light emitting layer may serve as an electron transporting layer. In such a
 case, it is preferable to use tris(8-quinolinolato)aluminum or the like. These
 fluorescent substances may be evaporated.

- 30 [0044]

In addition, it is preferable that a light emitting layer be a mixed layer of at least one kind of hole injecting-transporting compounds and at least one kind of electron injecting-transporting compounds as needed. Furthermore, it is preferable that dopant be contained in this mixed layer. Content of the compounds in such a mixed layer is 0.01 ~ 20 wt%, and further, 0.1 ~ 15 wt% is preferable.

[0045]

Since a hopping conduction pass of carriers can be performed in the mixed layer, each carrier is transferred in a substance that is advantageous to polarity, and carrier injection of opposite polarity is hardly generated. Therefore, an organic compound is hardly damaged to improve lifetime of an element as an advantage. A characteristic of a light emission wavelength of the mixed layer itself can be changed by containing the above dopant in such a mixed layer. As well as shifting a light emission wavelength to a longer wavelength, light emission intensity can be increased and stability of an element can be improved.

[0046]

A hole transporting compound and an electron transporting compound, which are used in a mixed layer, may be respectively selected from compounds for a hole transporting layer and compounds for an electron transporting layer described below. Above all, as a compound for a hole transporting layer, it is preferable to use an amine derivative having strong fluorescence, for example, a triphenyldiamine derivative that is a hole transporting material; a styrylamine derivative; and an amine derivative having an aromatic condensed ring.

[0047]

As for a compound having an electron transporting property, it is preferable to use a quinoline derivative; and further, a metal complex in which 8-quinolinol or a derivative thereof is ligands, in particular, tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3). Further, it is also preferable to use the phenylanthracene derivative and the tetraaryl ethene derivative described above.

[0048]

As for a compound for a hole transporting layer, it is preferable to use an amine

derivative having strong fluorescence, for example, a triphenyldiamine derivative; a styrylamine derivative; and an amine derivative having an aromatic condensed ring, which are the above hole transporting material.

[0049]

- 5 Mixture ratio in such a case depends on each carrier mobility and carrier concentration. However, it is preferable that weight ratio of a compound of a hole transporting compound/a compound having an electron transporting function be generally set to be about 1/99 ~ 99/1, more preferably, 10/90 ~ 90/10, and further more preferably, about 20/80 ~ 80/20.

10 [0050]

It is preferable that a thickness of the mixed layer be the same thickness or more as one layer of a molecular layer; and be also less than a film thickness of an organic compound layer. Specifically, a thickness of 1 ~ 85 nm is preferable, further, 5 ~ 60 nm, and particularly, 5 ~ 50 nm is preferable.

15 [0051]

- As a method for forming the mixed layer, co-evaporation in which evaporation is performed by different evaporation sources, is preferable. However, when vapor pressure (an evaporation temperature) of evaporation sources are a comparable level or extremely close to each other, the different sources can be mixed in a same evaporation board in advance to perform evaporation. It is preferable for the mixed layer that
- 20 compounds be equally mixed; however, the mixed layer may have island-shape compounds in some cases. As a light emitting layer, an organic fluorescent substance is generally evaporated or dispersed in a resin binder to perform coating; whereby, the light emitting layer is formed to have a predetermined thickness.

25 [0052]

- As a preferable substance for the light emitting layer, particularly, an aluminum complex in which 8-quinoline or a derivative thereof is ligands, and a mixed layer in which a tetraaryl benzidine compound is doped with a fluorescent substance such as rubrene and coumarine, are given. Such a mixed layer has a mixture ratio where an
- 30 aluminum complex : a tetraaryl benzidine compound is about 1 : 1 by mixing. Then,

this mixed layer is preferably doped with a doping fluorescent substance such as rubrene at 0.01 ~ 20 mol%.

[0053]

In addition to an inorganic hole injecting layer of the present invention, in a case of forming an organic hole injecting-transporting layer, for example, various organic compounds disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. S63-295695, Japanese Patent Laid-Open No. H2-191694, Japanese Patent Laid-Open No. H3-792, Japanese Patent Laid-Open No. H5-234681, Japanese Patent Laid-Open No. H5-239455, Japanese Patent Laid-Open No. H5-299174, Japanese Patent Laid-Open No. H7-126225, Japanese Patent Laid-Open No. H7-126226, Japanese Patent Laid-Open No. H8-100172, EP0650955A1, and the like can be used for a hole injecting-transporting layer. As examples thereof, a tetraaryl benzidine compound (triaryldiamine or triphenyldiamine: TPD), aromatic tertiary amine, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, an oxadiazole derivative having an amino group, polythiophene, and the like are given. One kind of these compounds may be used, and two or more kinds of these compounds may be together used. When two or more kinds are used together, layers may be independently formed for each compound to be stacked, or the compounds may be mixed.

[0054]

In an electron injecting-transporting layer that is provided as needed, a quinoline derivative including an organic metal complex in which 8-quinole or a derivative thereof is ligands such as tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq^3), an oxadiazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenylquinone derivative, a nitro-substituted fluorine derivative, or the like can be used. An electron injecting-transporting layer may serve as a light emitting layer. In such a case, it is preferable to use tris(8-quinolinolato)aluminum or the like. A formation of an electron injecting-transporting layer depends on evaporation or the like, which is similar to a light emitting layer.

[0055]

In a case where an electron injecting-transporting layer is divided into an electron injecting layer and an electron transporting layer, a preferable combination selected from compounds for the electron injecting-transporting layer can be used, and an electron injecting layer using the above insulating material can be used by combining.

5 At this time, it is preferable to stack layers in order of compounds having a large value of electron affinity from an electron injecting electrode. Such an order of stacking layers is also employed in the case of providing two or more electron injecting-transporting layers.

[0056]

10 After forming each layer having an organic EL structure, a protective film using an inorganic material such as SiO_x , an organic material such as Teflon and a fluorocarbon polymer including chlorine, or the like may be formed. The protective film may be transparence or opacity, and a thickness of the protective film is about 50 ~ 1200 nm. The protective film may be formed by, in addition to the above reactive sputtering, commonly sputtering, an evaporation method, a PECVD method, or the like.

[0057]

Further, it is preferable that a sealing plate be provided over an element to prevent an organic layer and electrodes in the element from oxidization and mechanical damage. The sealing plate is attached and sealed with an adhesive resin or the like to prevent intrusion of moisture. An inert gas such as Ar, He, and N_2 ; or the like is preferable for a sealing gas. Water content of this sealing gas is preferably 100 ppm or less, more preferably 10 ppm or less, and especially, 1 ppm or less. There is not a lower limit for this water content particularly; however, an ordinary lower limit is about 0.1 ppm.

25 [0058]

As a material for a sealing plate, and a transparent or semi-transparent material such as glass, quartz, and resin can be given, which has preferably a flat shape. In particular, glass is preferable. Although alkali glass is preferable as such a glass material, in addition, a glass composition such as soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, or silica glass is also preferable. As a method

for forming the plate, a roll-out method, a down load method, a fusion method, a float method, and the like are preferable. As a surface treatment method for the glass material, polishing and process treatment, SiO₂ barrier coating treatment, or the like is preferable. Among these, a glass material without surface treatment, which uses a soda lime glass formed by a float method, is preferable because it can be used inexpensively. As a sealing plate, in addition to a glass plate, a metal plate, a plastic plate, or the like can also be used.

[0059]

As a sealing plate, a height thereof may be adjusted by using a spacer, and a desired height may be held. As a material of a spacer, resin beads, silica beads, glass beads, glass fibers, or the like can be given. In particular, glass beads or the like is preferable. A spacer is ordinarily particles having a uniform grain diameter. However, a shape thereof is not particularly limited, and various shapes may be employed as long as they do not obstruct a function as a spacer. As a size thereof, a diameter in terms of a circle is preferable 1 ~ 20 μm , more preferably 1 ~ 10 μm , and especially, 2 ~ 8 μm . It is preferable that such a diameter have a grain length of about 100 μm or less. Though a lower limit thereof is not particularly controlled, an ordinary lower limit is about 1 μm .

[0060]

In a case where a recess is formed in a sealing plate, a spacer may be used or not. As a preferable size in the case of using a spacer, the above range may be employed; however, a range of 2 ~ 8 μm is particularly preferable.

[0061]

A spacer may be mixed in a sealing adhesive in advance or may be mixed when attaching. Spacer content in the sealing adhesive is preferably 0.01 ~ 30 wt%, and more preferably 0.1 ~ 5 wt%.

[0062]

An adhesive is not particularly limited as long as it holds stable adhesive intensity and airtightness is preferable. However, it is preferable to use an UV curing-epoxy resin adhesive of cation curing type.

[0063]

A material of a substrate is not particularly limited and can be approximately determined depending on a material of electrodes in a stacking organic EL structure or the like. For example, a metal material such as Al, a transparent or semi-transparent material such as glass, quartz, or resin, or an opaque material may be employed. In this case, in addition to glass, ceramics such as alumina, a material in which insulating treatment such as surface oxidization to a metal sheet such as stainless is performed, a thermosetting resin such as a phenolic resin, a thermoplastic resin such as polycarbonate, or the like can be used.

10 [0064]

A color filter film, a color conversion film containing a fluorescent substance, or a derivative reflective film may be used over a substrate to control light emitting color.

[0065]

15 A color filter used in a liquid crystal display and the like may be used in the color filter film. Characteristics of the color filter may be adjusted in accordance with light emitted from an organic EL element, and extraction efficiency and color purity may be optimized.

[0066]

20 When a color filter is used, which can cut outside light of a short wavelength of which light is absorbed by an EL element material and a fluorescent conversion layer, light resistance of an element and contrast of a display is improved.

[0067]

25 Further, an optical thin film like a derivative multilayer film may be used instead of a color filter.

[0068]

30 A fluorescent conversion filter film absorbs light of EL light emission and emits light from a fluorescent substance in a fluorescent conversion film so that color conversion of light emission color is performed. A composition is formed from three of a binder, a fluorescent material, and a light absorption material.

[0069]

A fluorescent material that has basically high fluorescent quantum yield may be used, and it is desirable that the material have strong absorption in an EL emission wavelength region. In practice, laser pigment or the like is suitable, and a
5 rhodamine-based compound, a perylene-based compound, a cyanine-based compound, phthalocyanine-based compound (including sub-phthalocyanine or the like), naphthaliimide-based compound, a condensed ring hydrocarbon-based compound, a condensed heterocyclic-based compound, a styryl-based compound, a coumarine-based compound, or the like may be used.

10 [0070]

As a binder, a material that does not basically quench fluorescence may be selected. The binder in which minute patterning can be performed by photolithography, printing, or the like, is preferable. Further, a material that is not damaged when depositing of ITO and IZO, is preferable.

15 [0071]

When light absorption of a fluorescent material is insufficient, a light absorption material is used; however, it may not be used if unnecessary. A light absorption material that does not quench fluorescence of the fluorescent material may be selected.

20 [0072]

Since a homogeneous thin film can be formed in a formation of a light emitting layer and an electron injecting-transporting layer, a vacuum evaporation method is preferably used. In a case of using a vacuum evaporation method, a homogeneous thin film in which an amorphous state or a grain size is 0.1 μm or less, can be obtained.

25 When the grain size exceeds 0.1 μm , heterogeneous light emission is generated, a driving voltage of an element is required to be increased, and then, injection efficiency of an electric charge is remarkably reduced.

[0073]

A condition of vacuum evaporation is not particularly limited; however, it is
30 preferable that a degree of vacuum be set to be 10^{-4} Pa or less, and an evaporation rate

be set to be about 0.01 ~ 1nm/sec. In addition, it is preferable that each layer be formed in succession in vacuum. By a formation in succession in vacuum, impurities are prevented from adsorbing to an interface of each layer, and then, high characteristics can be obtained. Further, a driving voltage of an element can be reduced, and generation and development of a dark spot can be suppressed.

[0074]

In a case of using a vacuum evaporation method to form each of these layers, when a plurality of compounds is contained in one layer, it is preferable that each boat containing a compound be co-evaporated by individually controlling a temperature.

[0075]

In an organic EL element, a direct current driving, a pulse driving, or the like is performed, and an applied voltage is ordinarily about 2 ~ 30 V.

[0076]

[Example]

Hereinafter, a specific example of the present invention is shown with a comparative example, and the present invention is explained in further detail.

[0077]

<Example 1>

Over a glass substrate, an ITO transparent electrode-thin film was formed to have a thickness of 100 nm by RF sputtering and patterned. This glass substrate with the ITO transparent electrode was subjected to ultrasonic cleaning with the use of neutral detergent, acetone, and ethanol, and pulled up from boiling ethanol to be dried. After a surface of the transparent electrode was subjected to UV/O₃ cleaning, the glass substrate was fixed in a substrate holder in a vacuum evaporation device to reduce pressure to 1×10^{-4} Pa or less in a tank.

[0078]

Next, the glass substrate was shifted to another sputtering device with keeping a state of pressure reduction, and an inorganic hole injecting layer was formed to have a thickness of 10 nm with sputtering pressure of 0.5 Pa. In this case, Ar was used for a sputtering gas, injecting electric current was set to be RF 100 W, and the formed film

contained carbon as its main component. To this film, one or two or more kinds of elements selected from B, Al, Ga, In, Tl, and As; or one or two or more kinds of compounds selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, and molybdenum oxide was deposited, in which B, Al, Ga, In, Tl, or As was contained at 0.5
 5 ~ 5 at%; or in which nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, or molybdenum oxide was respectively contained at about 5 ~ 50 at% in terms of a metal. Further, the deposited film had a state in which microcrystal was mixed with amorphous.

[0079]

In addition, while pressure reduction was kept,
 10 *N,N'*-tetrakis(m-biphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) and tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq^3) were mixed at 1 : 1, and were doped with 5 mol% of rubrene having the following structure to be evaporated by a total evaporation rate of 0.2 nm/sec to have a thickness of 40 nm, so that a light emitting layer was formed.

[0080]

15 [Chemical Formula 1]

[0081]

Furthermore, while pressure reduction was kept, tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq^3) was evaporated by an evaporation rate of 0.2 nm/sec to have a thickness of 30 nm, so that an electron injecting-transporting layer was formed.

20 [0082]

Next, while pressure reduction was kept, Mg and Ag (weight ratio was 10 : 1) was evaporated by an evaporation rate of 0.2 nm/sec to have a thickness of 100 nm, so that an electron injecting electrode was formed. Then, Al was evaporated to have a thickness of 100 nm as a protective electrode to obtain an organic EL element.

25 [0083]

Finally, the glass sealing plate was attached, so that an organic EL element was formed.

[0084]

As a comparative sample,
 30 *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis[*N*-(4-methylphenyl)-*N*-phenyl-(4-aminophenyl)]-1,1'-biphenyl

-4,4'-diamine was evaporated by an evaporation rate of 0.2 nm/sec to have a thickness of 50 nm over the ITO hole injecting electrode, so that a hole injecting layer was formed. Then, tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq^3) was evaporated by an evaporation rate of 0.2 nm/sec to have a thickness of 50 nm, so that an electron injecting-transporting and light emitting layer was formed. In other than this point, a comparative sample was manufactured in the same manner with the above.

[0085]

When a direct current voltage was applied to each organic EL element and constant current driving of 10 mA/cm^2 was performed, light emission equal to that of conventional comparative samples can be confirmed. Further, generation of a leakage current and a dark spot can not be confirmed.

[0086]

[Effect of the Invention]

In accordance with the present invention as described above, an organic EL element provided with heat resistance and weatherability can be provided, which can suppress generation of a leakage current and a dark spot, and realize stable physical properties and mass productivity at low cost.

[Brief Description of the Drawing]

[FIG. 1] is a view schematically showing an example of a structure of an organic EL element of the present invention.

[Explanation of References]

- 21: substrate;
- 22: hole injecting electrode;
- 23: inorganic hole injecting layer;
- 24: light emitting layer;
- 25: electron injecting layer; and
- 26: electron injecting electrode.

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-129593

(22) 出願日

平成10年(1998)4月23日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐候性を備え、物性が安定していて、しかも量産性が高く、低コスト化の可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する1種または2種以上の有機層を有し、前記有機層とホール注入電極との間にホール注入層を有し、このホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, Tl およびAsから選択される元素の1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上をドープしたものとした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に關する1種または2種以上の有機層を有し、

前記有機層とホール注入電極との間に無機ホール注入層を有し、

この無機ホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB、Al、Ga、In、TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、および／または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を混合またはドーブしたものである有機EL素子。

【請求項2】 前記無機ホール注入層の膜厚は、1～50nmである請求項1の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に關し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に關する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²とわきわ高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なることである。

【0004】ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドープ酸化インジウム（ITO）透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のもの知られている（特開昭63-295695号等）。

【0005】しかし、ITO透明電極上に直接例えばN、N、N'、N'-テトラキス（*m*-ピフェニル）-1、1'-ビフェニル-4、4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層を形成した場合にテトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剝離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】このような問題に対処するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4、4'、4"-トリス（*N*-（3-メチルフェニル）-*N*-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDA-TA）を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている（特

開平4-308688号等）。

【0007】しかしながら、例えば4、4'、4"-トリス（*N*-（3-メチルフェニル）-*N*-フェニルアミノ）トリフェニルアミンはガラス転移温度が80℃程度であり、耐熱性が不十分である。有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、4、4'、4"-トリス（*N*-（3-メチルフェニル）-*N*-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等、有機材料の耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。

【0008】また、これらの有機材料が劣化したり、その界面における物性が悪化してくると、リーク電流による誤発光現象が生じようになり、ダークスポットと称する非発光領域が発生、拡大し、表示品質を著しく損ねてしまう。

【0009】さらに、ホール注入層、電子注入層等を使用される有機材料は比較的高価である。このため、大盤のディスプレイや、量産品への応用を考えた場合、コストの低減が重要な問題となってくる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、耐候性を備え、リーク電流やダークスポットの発生が抑制可能で、物性が安定していて、しかも量産性が高く、低コスト化が可能な有機EL素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の構成により達成される。

（1）ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に關する1種または2種以上の有機層を有し、前記有機層とホール注入電極との間に無機ホール注入層を有し、この無機ホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB、Al、Ga、In、TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、および／または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を混合またはドーブしたものである有機EL素子。

（2）前記無機ホール注入層の膜厚は、1～50nmである上記（1）の有機EL素子。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に關する1種または2種以上の有機層を有し、前記有機層とホール注入電極との間に無機ホール注入層を有し、このホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB、Al、Ga、In、TlおよびAsの1種または2種以上、および／または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄および酸化モリブデンから選択さ

れる化合物の1種または2種以上を混合またはドーピングしたものである。

【0013】無機ホール注入層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものである。この層は、発光層に注入されるホールを増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。なお、無機ホール注入層に加えホール輸送層（または、ホール注入輸送層）を発光層との間に設けてもよいし、発光層をホール輸送発光層としてもよい。

【0014】ホール注入層を、無機材料を用いた層とすることにより、耐熱性が向上し、素子の寿命や耐熱性を向上させることができる。また、比較的高価な有機物質と異なり、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらに、無機材料をホール注入層に用いることでITO等のホール注入電極との接続性、接着性も良好になる。また、熱拡散性が良好となり、素子の耐久性や寿命が向上する。

【0015】無機ホール注入層の厚さはホールを効率よく注入するものであれば特に限定されるものではない。具体的には形成材料によっても異なるが、通常、1～50nmが好ましい。無機ホール注入層が光を取り出す側にあるとき、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光に対する光透過率が50%以上、好ましくは70%以上、特に80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0016】無機ホール注入層を構成する材料としては、炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を混合またはドーピングしたものである。

【0017】上記B, Al, Ga, In, TlおよびAsから選択される元素の含有量としては、0.5～5at%が好ましく、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンは、それぞれ金属換算で、5～50at%程度混合、またはドーピングすることが好ましい。

【0018】これらの材料を混合またはドーピングする方法として、スパッタ法を用いる場合、ターゲットにこれらの材料をドーピングしたものを用いてもよいし、ターゲット上にこれらの材料のチップを置いたり、反応性スパッタや2元スパッタとしてもよい。また、炭素膜成膜後にこれらの材料をイオン打ち込み法等によりドーピングしてもよい。

【0019】形成された炭素を主成分とする膜は、通常、非単結晶状態になっている。このような膜構造、お

よび膜組成は、XRD（X線回折）や、EPMA（電子プロブマイクロナリシス）等により確認することができる。

【0020】上記無機ホール注入層は、スパッタ法やプラズマCVD等で形成することができるが、中でもRFスパッタ法が好ましい。

【0021】無機ホール注入層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用されるAr, Kr, Xe等の不活性ガスが使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくは10～100W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/min、特に10～50nm/minの範囲が好ましい。

【0022】本発明の有機EL素子は、上記絶縁性無機材料にて形成されたホール注入層を用いるときには、有機物質からなるホール注入層（または、発光層を除くホール注入輸送性物質を有する層）は用いないことが好ましい。

【0023】本発明の有機EL素子の構成例について説明する。図1は有機EL素子の1構成例を示す概略断面図である。図において、本発明の有機EL素子は、基板21と、その上に形成されたITO等のホール注入電極22と、無機ホール注入層23と、発光層24と、電子注入層25と、電子注入電極26とを順次有する。本発明の有機EL素子は、図示例の構成に限定されるものではなく、種々の変更、応用が可能である。

【0024】カラーディスプレイとする場合、例えば、基板上にITO等の第1のホール注入電極と、第1のホール注入層と、第1の発光層と、第1の電子注入層と、第1の電子注入電極とを順次積層し、その上に第2の電子注入層と、第2の発光層と、第2のホール注入層と、第2のホール注入電極とを順次積層し、さらにその上に、第3のホール注入層と、第3の発光層と、第3の電子注入層と、第2の電子注入電極とを順次積層した構成とすればよい。

【0025】あるいは、例えば、基板上に第1の電子注入電極と、第1の電子注入層と、第1の発光層と、第1のホール注入層と、第1のホール注入電極とを順次積層し、その上に第2のホール注入層と、第2の発光層と、第2の電子注入層と、第2の電子注入電極とを順次積層し、さらにその上に、第3の電子注入層と、第3の発光層と、第3のホール注入層と、第2のホール注入電極を順次積層する構成としてもよい。この場合、電子注入電極等は光透過性を確保するため、膜厚を100nm以下とすることが好ましい。なお、上記ホール注入層のうち、一層以上が本発明の無機ホール注入層であればよい。

【0026】必要に応じて、各ホール注入電極とホール注入層との間にホール注入輸送層、あるいはホール輸送

【0039】具体的には、まず、トリス（8-キノリノ）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ペンゾ[*f*]-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5、7-アジクロル-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5、7-アジプロ

8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)ービス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン〕等がある。

【0040】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II I)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

ノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0041】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)ーμ-オキシ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)ーμ-オキシ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)ーμ-オキシ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)ーμ-オキシ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)ーμ-オキシ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)ーμ-オキシ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0042】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0043】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0044】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0045】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0046】混合層に用いられるホール輸送性化合物および電子輸送性化合物は、各々、後述のホール輸送層用の化合物および電子輸送層用の化合物の中から選択され

ばよい。なかでも、ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0047】電子輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0048】ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0049】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール輸送性化合物の化合物／電子輸送機能を有する化合物の重量比が、 $1/99 \sim 99/1$ 、さらに好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、特に好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 程度となるようにすることが好ましい。

【0050】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には $1 \sim 85 \text{ nm}$ とすることが好ましく、さらには $5 \sim 60 \text{ nm}$ 、特に $5 \sim 50 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

【0051】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することでもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0052】特に発光層として好ましいものに、8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジジン化合物に、ルブレ、クマリン等の蛍光物質をドーピングした混合層が挙げられる。これらの混合比はアルミニウム錯体：テトラアリアルベンジジン化合物を $1 : 1$ 程度に混合した混合層に、ルブレ等のドーピング蛍光物質を $0.01 \sim 20 \text{ mol\%}$ ドーピングしたものが好ましい。

【0053】また、本発明の無機ホール注入層の他に、有機物のホール注入輸送層を形成する場合、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-2

39455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジジン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0054】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノリン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0055】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分ける場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いたり、上記絶縁材料を用いた電子注入層と組み合わせる用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるとも同様である。

【0056】有機EL構造体各層を成膜した後に、 SiO_2 等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは $50 \sim 1200 \text{ nm}$ 程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0057】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防止したり、機械的ダメージから保護するために、素子上に封止板を設けることが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂等を用いて接着し密封する。封止ガスは、 Ar 、 He 、 N_2 等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、 100 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 以下、特に 1 ppm 以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常 0.1 ppm 程度である。

【0058】封止板の材料としては、好ましくは平板状

であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、アルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。また、その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、 SiO_2 パライマーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0059】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大ききとしては、円換算の直径が $1\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ が好ましい。このような直径のものは、粒長 $100\mu\text{m}$ 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常 $1\mu\text{m}$ 程度である。

【0060】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大ききとしては、前記範囲でよいが、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0061】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは $0.01\sim 30\text{wt}\%$ 、より好ましくは $0.1\sim 5\text{wt}\%$ である。

【0062】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0063】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0064】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0065】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等

で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0066】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0067】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0068】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0069】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環状炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0070】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0071】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0072】発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0073】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4}Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0074】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着する

ことが好ましい。

【0075】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動等され、印加電圧は、通常、2〜30V程度である。

【0076】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0077】＜実施例1＞ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁶Pa以下まで減圧した。

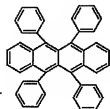
【0078】次いで、減圧状態を保ったまま、別のスパッタ装置に移し、スパッタ圧力0.5Paにて、無機ホール注入層を10nmの厚さに成膜した。その際スパッタガスにはArを用い、投入電力はRF100Wとし、成膜された膜が炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を、B, Al, Ga, In, TlおよびAsは、0.5〜5at%、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンは、それぞれ金属換算で、5〜50at%程度含有するように成膜した。また、成膜された膜はアモルファスに微結晶が混在した状態になっていた。

【0079】さらに、減圧を保ったまま、N, N, N', N' -テトラキス(m-ピフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)とを1:1で混合したものに、下記構造のルブレンを、5mol%ドープしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。

【0080】

【化1】

ルブレン



【0081】さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0082】次いで、減圧状態を保ったまま、Mg・Ag(重量比10:1)を蒸着速度0.2nm/secで100nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100nm蒸着し有機EL素子を得た。

【0083】最後にガラス封止板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

【0084】また、比較サンプルとして、前記ITOホール注入電極上に、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着速度0.2nm/secで50nmの膜厚に蒸着し、ホール注入層とし、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした他は、上記と同様にして比較サンプルを作製した。

【0085】各有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、従来の比較サンプルと同等の発光が確認できた。また、リーク電流やダークスポットの発生は確認できなかった。

【0086】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、耐熱性、耐候性を備え、リーク電流や、ダークスポットの発生を抑制でき、物性が安定していて、しかも量産性が高く、低コスト化が可能な有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一構成例を模式的に表した図である。

【符号の説明】

- 21 基板
- 22 ホール注入電極
- 23 無機ホール注入層
- 24 発光層
- 25 電子注入層
- 26 電子注入電極

【図1】

